

昭45-41591

⑩特許公報

⑬公告 昭和45年(1970)12月26日

発明の数 1

(全8頁)

1

⑬トリアジン誘導体の製造方法

⑭特 願 昭42-79006
⑮出 願 昭42(1967)12月11日
⑯発 明 者 松井和夫
東京都北多摩郡狛江町猪方922
同 若林攻
同 川崎市生田6270の5
同 角田勝
同 東京都北多摩郡狛江町猪方1050
同 津田正孝
同 日野市落川173の48
同 鈴木泰
同 鎌倉市長谷230
同 中沢誠
東京都品川区南大井1の10の16
⑰出 願 人 三菱化成工業株式会社
東京都千代田区丸の内2の4
代 表 者 篠島秀雄
代 理 人 弁理士 田村武敏

発明の詳細な説明

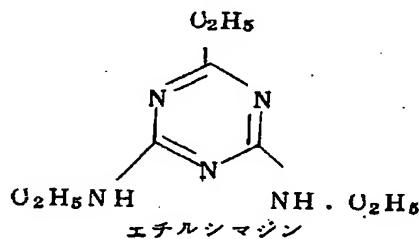
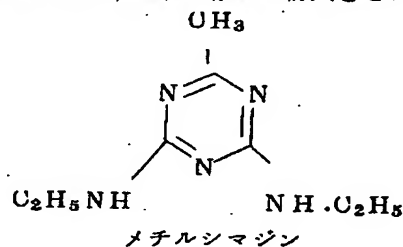
本発明はトリアジン誘導体の新規な製造方法に
関するものであり、更には2-アルキル-4、6-
ビス-(アルキルアミノ)-S-トリアジン類 25
の新規な製造方法に関する。

従来、殺草活性の高い、或いは殺菌剤として発
表されているS-トリアジン化合物のうち、2-
アルキル-4、6-ビス-(アルキルアミノ)-
S-トリアジン類については極めてすぐれた作用 30
効能を有するにもかかわらず、その合成方法が難
かしくコスト的にも工業的実施が不利であり実用
されるに至っていない。即ち、アドバンス・イン
ベスト コントロール リサーチ第3巻、第289
頁~358頁(Advances in pest Con-35
trol Reserch Vol. III. 289~358)
に記載のシアヌクロライドより簡単に誘導され
るシマジン、シメトン、シメトリン、プロバジン、

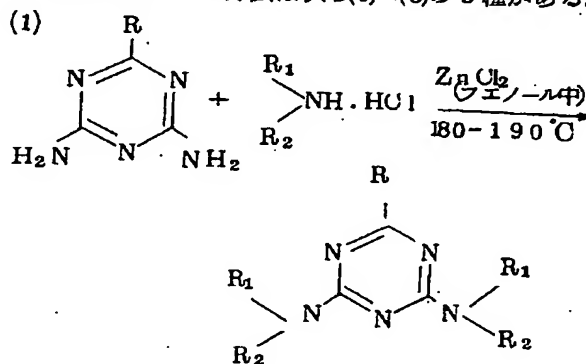
2

プロメトン、プロメトリン、アトラジン、アトラ
トン、アトラトリン等と比べると、前記トリアジン
誘導体は製造コストが高くこれら一連のトリアジ
ン類とは異なつた独特の作用を有するにもかかわ
5 らずとりあげられていない。

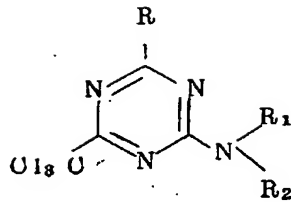
又、殺草剤としては2-アルキル-4、6-ビス
(アルキルアミノ)-S-トリアジン中アルキ
ルとして、 $U_1 \sim U_8$ のアルキル基を有するもの
が好ましいと上記文献中に述べられており、特に
10 次の式で示される如きメチルシマジンやエチルシ
マジンが興味ある殺草効果を有する物質とされて
いる。



従来、2-アルキル-4、6-ビス-(アルキ
ルアミノ)-S-トリアジン類を合成する方法と
して知られている方法は次の(1)~(3)の3種がある。

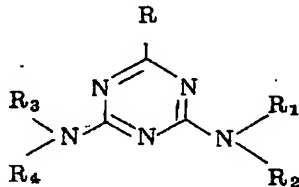


5



(式中Rはアルキル基を示し、R₁、R₂は水素又はC₁～C₁₂のアルキル基を示す。但し、R₁とR₂が同時に水素であることはない)で表わされる2-アルキル-4-トリクロロメチル-6-アルキルアミノ-S-トリアジンに一般式

$\begin{matrix} R_3 \\ \diagup \\ NH \end{matrix}$ (式中、R₃、R₄は水素又はC₁～C₁₂のアルキル基を示す。但し、R₃とR₄が同時に水素であることはない)で表わされるアミンを触媒を添加することなく反応せしめることを特徴とする一般式:



(但し、式中Rはアルキル基、R₁、R₂、R₃、R₄は水素又はC₁～C₁₂のアルキル基を示す。しかし乍ら、R₁とR₂、R₃とR₄、R₁～R₄が同時に水素であることはない。)で表わされる2-アルキル-4,6-ビス-(アルキルアミノ)-S-トリアジン類の製造方法に関する。

本発明において、出発原料として用いる2-アルキル-4-トリクロロメチル-6-アルキルアミノ-S-トリアジン類は、本発明者等が開発した独自の方法によつて安価なアセトニトリルを塩素化することにより得られるトリクロロアセトニトリルを他のニトリル類と重合せしめることにより容易に得られる2-アルキル-4,6-ビス-(トリクロロメチル)-S-トリアジン類をアミン類と反応せしめて得られるものである。

従来2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジンの合成法は、例えば特公昭42-11750の公報に記載の方法によつて合成することが知られていた。しかし乍ら、2位のアルキル基がメチル基以外の2-アルキル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジンは知られておらず、特公昭42-11750の公

6

報に記載の方法及びD. R. P 682391の記載等の方法によつてもトリクロロアセトニトリルとニトリルに依る共重合は起こらない。

本発明者等は、この共重合反応について鋭意研究検討の結果、(メチル以外の)2-アルキル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジンを共重合反応によつて容易に高収率にて、合成する方法を開発したものである。

具体的に2-(iso-プロピル)-4,6-ビス-(トリクロロメチル)-S-トリアジンの合成について示すと次のとおりである。トリクロロアセトニトリル500g(3.46モル)とiso-ブチルニトリル141g(2.05モル)を-30°C～-5°Cに冷却、攪拌下に乾燥塩化水素ガスを600gを2時間かけて通じた。その後-10～-10°Cにおいて2時間攪拌後室温にて一夜放置。次に減圧下、例えば30～100mmHgで塩化水素をアスピレートさせながら、徐々に200°Cまで加熱し、ニトリル-塩化水素付加物(この物質は水にあげると水溶性物質を生ずる。又メチルアルコールを加えると発熱分解し、(トリアジン以外の生成物を与える)より塩化水素を解離せしめ、共三量化反応を完了させ、2-(iso-プロピル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジンを得る。次に蒸留してbp170-175°C/14mmHgの留分を取る。

収量 535g(収率87%)

分析値 C₈H₇N₃Cl₆として

	C	H	N	Cl
計算値	26.85	1.97	11.74	59.44
実験値	26.49	1.89	11.83	60.11

以下同様な方法にて次の第1表に示す如き2-アルキル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン化合物を得た。

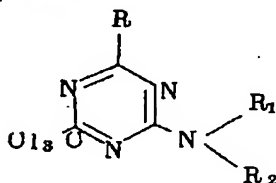
第1表

No.	R	物 性
1	CH ₃	mp 96-7°C bp 170-2°C/11mm
2	C ₂ H ₅	bp 165°C/11mm
3	n-C ₃ H ₇	bp 136-8°C/2mm
4	iso-C ₃ H ₇	bp 170-5°C/14mm
5	n-C ₄ H ₉	bp 157-9°C/3mm
6	iso-C ₄ H ₉	bp 154-6°C/3mm
7	sec-C ₄ H ₉	bp 142-6°C/3mm
8	n-C ₅ H ₁₁	bp 175-7°C/5mm
9	n-C ₈ H ₁₇	27.5 nd 1.4748 bp 190-2°C/5mm

10	$n\text{-C}_{17}\text{H}_{35}$	bp 210-5°C/4mm
----	--------------------------------	----------------

第1表において、Rはアルキル基、mpは熔点、bpは沸点、ndは屈折率を示し、16.2~16.10の夫々のS-トリアジン化合物は本発明の化合物を製造するのに有利な独特の方法で製造したものである。

以上の方法で得られた2-アルキル-4,6-ビス-(トリクロロメチル)-S-トリアジン化合物に脂肪族1級又は2級アミンを反応せしめれば一般式:



で示される本発明の出発原料である2-アルキル-4-トリクロロメチル-6-アルキルアミノ-S-トリアジン類が得られる。この際反応せしめるアミン類の量は原料に対し2モル以下、好ましくは1~1.5モル用いるが反応温度、アミンの種類により適宜条件を選択する必要がある。

本発明を実施するには、例えば上記の如き方法にて得られた上記一般式で表わされる2-アルキル-4-トリクロロメチル-6-アルキルアミノ-S-トリアジン類に $\begin{matrix} R_3 \\ R_4 \end{matrix} > \text{NH}$ で表わされる脂肪族1級又は2級のアミン類を反応せしめる。

本発明において行なう2-アルキル-4-トリクロロメチル-6-アルキルアミノ-S-トリアジン類とアミン類との反応の態様は大体次の3つに分類される。

a) 無溶媒でアミンと2-アルキル-4-トリクロロメチル-6-アルキルアミノ-S-トリアジンを反応させる方法。

b) 水の存在下にアミンと2-アルキル-4-トリクロロメチル-6-アルキルアミノ-S-トリアジンを反応させる方法。

c) 非反応性溶媒の存在下にアミンと2-アルキル-4-トリクロロメチル-6-アルキルアミノ-S-トリアジンを反応させる方法。

更に、これらa)~c)に夫々示した3つの製造方法について具体的に説明する。

a) 無溶媒法

2-アルキル-4-トリクロロメチル-6-アルキルアミノ-S-トリアジン1モルに対し、

1~5倍モル好ましくは3倍モル前後のアミンを加えるのがよい。反応温度は、-20~150°Cでよいが反応の行いやすい室温附近が好ましく、反応しにくいアミンにあつては50~60°Cまで加温すると反応時間の短縮及び収量の向上が見られることがある。反応時間はアミンを加え、溶解又は均一になるまで振とうすればよいが、反応完結のための室温で1~2時間攪拌した方がよい。発熱反応を伴う場合には適宜冷却するのが望ましい。反応生成物が固体の時は生成したクロロホルム及び過剰のアミンを留去して固形物をアセトン、ベンゼン、エタノール、メタノール、酢酸エチル等の溶媒で再結晶するが、ベンゼン、アセトン、エタノールを使用するのが好ましい。反応生成物が液体の場合には蒸留を行いが、未蒸留物質についてもかなりの純度のものが得られる。

b) 水溶媒性

水を溶媒に使用する以外はa)の方法とほとんど同様であるが、反応温度は-20~50°Cが良く、好ましくは室温をいしそれ以下で行なう。反応時間、処理方法等はa)に準ずる。

c) 溶媒性

原料とする2-アルキル-4-トリクロロメチル-6-アルキルアミノ-S-トリアジンと相当するアミンの反応系の均一化のために溶媒を用いる方法である。溶媒としては、非反応性のものが好ましく、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等のアルコール系のもの、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系のもの、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、四塩化エタン等の塩素系のもの、この外にアセトン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルオキシド、酢酸エチルエステル、アセトニトリル、ヘキサン、石油エーテル、エーテル等が用いられる。

たとえ、反応性の溶媒を用いた場合でも、アミンと原料S-トリアジンとの反応の方が早く、目的とする生成物が得られる場合が多い。

具体的には、2-アルキル-4-トリクロロメチル-6-アルキルアミノ-S-トリアジンを原料とし、これ1モルに対し1~1.5モルのアミンの溶媒溶液とを反応温度-20~150°Cの温度範囲で反応させる。この際、顕著な発熱反応がみられる場合には適宜冷却を行なう。

反応時間は瞬時にして終る様子であるが、反応完結のためには0.5~2.4時間室温又は加温攪拌を行なうと収率の向上がみられる。

反応終了後溶媒及び生じたクロロホルムを留去し、再結晶、蒸留等により精製を行なうが、未精製の場合でもかなり高純度のものが得られる。

尚、本法はa)、b)の製造方法に比し、収

* 率、反応操作の簡便さ等に関しては溶媒を用いる方法の利点は見られないが、局部的な発熱を防止出来ることや、固形である原料トリアジン溶液化させることが出来る等の利点がある。

5 以上のa)~c)の各方法によつて得た本発明の化合物の具体例を示すと次の第2表のとおりである。(いずれの方法も使用出来る)

第2表

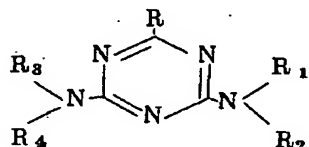
R	R ₃	R ₁	R ₂	R ₄	物 性
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	mp 181°C
CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇	H	H	mp 142-3°C
CH ₃	CH ₃	iso-C ₃ H ₇	H	H	mp 140-5°C
CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉	H	H	mp 140-1°C
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	mp 165-7°C
CH ₃	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	H	H	mp 148-9°C
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₂ =CHCH ₂	H	H	mp 160-2°C
CH ₃	C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇	H	H	mp 150-3°C
CH ₃	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	H	H	mp 138-9°C
CH ₃	C ₂ H ₅	iso-C ₄ H ₉	H	H	mp 158-9°C
CH ₃	C ₂ H ₅	sec-C ₄ H ₉	H	H	mp 145-50°C
CH ₃	C ₂ H ₅	tert-C ₄ H ₉	H	H	mp 140-5°C
CH ₃	C ₂ H ₅	n-C ₅ H ₁₁	H	H	mp 152-4°C
CH ₃	C ₂ H ₅	n-C ₆ H ₁₃	H	H	mp 120°C
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃ (CH ₂) ₃ -CH-CH ₂ C ₂ O ₅	H	H	mp 115-8°C
CH ₃	C ₂ H ₅	n-C ₁₂ H ₂₅	H	H	mp 108-9°C
CH ₃	n-C ₃ H ₇	iso-C ₃ H ₇	H	H	mp 161-4°C
CH ₃	CH ₂ =CH·CH ₂	iso-C ₃ H ₇	H	H	mp 160-2°C
CH ₃	iso-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	H	H	mp 150°C
CH ₃	iso-C ₃ H ₇	iso-C ₄ H ₉	H	H	mp 148-51°C
CH ₃	iso-C ₃ H ₇	sec-C ₄ H ₉	H	H	mp 130-1°C
CH ₃	iso-C ₃ H ₇	n-C ₆ H ₁₃	H	H	mp 129-30°C
CH ₃	iso-C ₃ H ₇	n-C ₁₂ H ₂₅	H	H	mp 186-7°C
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	mp 84-5°C
CH ₃	n-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	H	mp 91-3°C
CH ₃	n-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	H	mp 110-5°C
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	nd 31.5 1.5295
CH ₃	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	mp 57-9°C
CH ₃	CH ₂ =CH·CH ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	nd 31.5 1.5291
CH ₃	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	nd 31.0 1.5107
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ C ₂ H ₅	b p 120°C/0.5mm	
R	R ₃	R ₁	R ₂	R ₄	物 性
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	mp 150-2°C
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	mp 70-2°C
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	mp 151-3°C

11

12

R	R ₃	R ₁	R ₂	R ₄	物 性
C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	n _D 31.0 1.5326
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	bp 115°C/0.1 mm
n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	H	H	mp 99~100°C
iso-C ₃ H ₇	CH ₂ -CHCH ₂	C ₂ H ₅	H	H	n _D 31.5 1.5204
n-C ₄ H ₉	iso-C ₃ H ₇	iso-C ₃ H ₇	H	H	mp 128~130°C
n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	mp 102-3°C
sec-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	mp 167~9°C
iso-C ₄ H ₉	iso-C ₄ H ₉	iso-C ₄ H ₉	H	H	mp 72~4°C
n-C ₅ H ₁₁	n-C ₈ H ₁₇	CH ₃	H	H	mp 127°C
n-C ₉ H ₁₉	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	n _D 30.5 1.4802
n-C ₁₇ H ₃₅	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	H	H	n _D 32.0 1.5279
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇	H	H	88~9°C

尚、2表において、R₁、R₂、R₃、R₄は一般式：



における各記号を示す。

以上の如く、本発明を主な態様として3つの方法に分け詳述したが、これらを通じて共通してみられる利点としては次の(1)~(5)の如きものが挙げられる。

- (1) 室温附近で製造を行ひ得るので反応操作が容易であること。
- (2) 反応が短時間で完了すること。
- (3) 反応完了後の生成物のとり出しが容易であること。
- (4) 収率がきわめてよいこと。
- (5) 副生反応生成物がほとんどみられぬこと、(再結晶、蒸留等の操作を行なわなくとも高純度のものが得られる。)

本発明の方法によれば以上の説明より明らかなるごとく原料として用いる2-アルキル-4-トリクロロメチル-6-アルキルアミノ-S-トリアジンを安価なアセトニトリルを塩素化することにより得られるトリクロロアセトニトリルを他のニトリル類と重合することにより簡単に得られる2-アルキル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジンをを用いて製造することが出来、従来の方法では多量に合成することがむずかしい置換グアニジン、またはシアヌロクロライドにグリニャール反

応を行なう如き工業的には適しない方法(多量のマグネシウム及び無水系を必要とする)を用いたために技術的にもコストの点でも工業的に極めて有利である。また反応自体を比較しても本発明の方法では室温ですみやかに反応が進む等、反応操作が極めて容易であり、副生物もほとんどなく高収率、高純度に目的物を得られるために問題点が少く、工業的に従来の方法に比し非常に有利である。

又、本発明の方法によつて得られた化合物は高い殺草活性を保有する殺草剤として極めて有用である。

以下実施例によつて本発明を説明する。

実施例1

2-メチル-4-トリクロロメチル-6-エチルアミノ-S-トリアジン 25.6 gr (0.1モル)に水冷下に、アリアルアミン 17.1 gr (0.3モル)を加え、均一になるまで振とうして室温で3時間攪拌した。生成したクロロホルム及び過剰のアリアルアミンを減圧にして留去し、残留した結晶を集めると粗2-メチル-4-アリアルアミノ-6-エチルアミノ-S-トリアジンが得られた。エタノールより再結晶するとmp 160~2°Cの精製品を得る。収量 17.8 gr (収率 92.3%)

元素分析値 C₉H₁₅N₅として

	C	H	N
計算値(%)	55.94	7.82	36.24
実験値(%)	56.32	7.93	36.30

実施例2

2-メチル-4-トリクロロメチル-6-iso-ブチルアミノ-S-トリアジン 14.2g

13

(0.05モル)に水冷下に、70%エチルアミン水溶液9.8g(0.15モル)を加え均一になるまで振とうを続けた。室温にて3時間攪拌後生成したクロロホルム及び過剰のアミンを減圧にて留去して生じた結晶を集めると粗2-メチル-4-エチルアミノ-6-iso-ブチルアミノ-S-トリアジンが得られた。エタノールより再結晶するとmp 158-9°Cの精製品を得た。

収量 9.5 g (収率 95.5%)

元素分析値 $C_{10}H_{19}N_5$ として

	C	H	N
計算値(%)	57.39	9.15	33.46
実験値(%)	57.54	9.31	33.65

実施例3

2-n-アミル-4-トリクロロメチル-6-n-プロピルアミノ-S-トリアジン3.24 gr (0.1モル)に水冷下に、40%メチルアミン水溶液23.3 gr (0.3モル)を加え、均一になるまで振とうを続けた。室温にて3時間攪拌後生成したクロロホルム及び過剰のアミンを減圧にて留去して生じた結晶を集めると粗2-n-アミル-4-メチルアミノ-6-n-プロピルアミノ-S-トリアジンが得られた。エタノールより再結晶するとmp 127°Cの精製品を得た。

収量 21.8 gr (収率 92.7%)

元素分析値 $C_{12}H_{21}N_5$ として

	C	H	N
計算値(%)	61.24	8.99	29.76
実験値(%)	61.31	9.02	29.66

実施例-4

実施例-3と同様の方法で2-n-ノニル-4-トリクロロメチル-6-エチルアミノ-S-トリアジンと40%メチルアミン水溶液より、粘稠な液体である2-n-ノニル-4-メチルアミノ-6-エチルアミノ-S-トリアジン($n_D^{30.5}$ 1.4802)を89%の収率で得た。

元素分析値 $C_{15}H_{29}N_5$ として

	C	H	N
計算値(%)	64.47	10.46	25.06
実験値(%)	64.52	10.44	24.92

実施例5

2-エチル-4-トリクロロメチル-6-ジエチルアミノ-S-トリアジン2.97 gr (0.1モル)と、ジエチルアミン1.44 gr (0.2モル)と、金属ナトリウム1.2 gr (0.05モル)をメタノール

14

150mlに溶かしたものと混合物を1時間室温にて放置した後、溶媒を留去して得られた残留物に水を加える。下層の油状物を集め減圧蒸留するとbp 115°C/0.1mmの2-エチル-4,5,6-ビス(ジエチルアミノ)-S-トリアジン21.0 gr (収率84%)が得られる。

元素分析 $C_{18}H_{25}N_5$ として

	C	H	N
計算値(%)	62.11	10.02	27.86
10 実験値(%)	62.31	9.89	27.67

実施例6

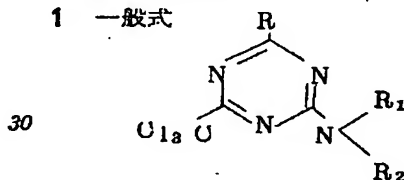
2-エチル-4-トリクロロメチル-6-エチルアミノ-S-トリアジン27.0 g (0.1モル)に、水冷下にイソプロピルアミン17.7 g (0.3モル)を加え均一になるまで振とうして室温で3時間攪拌する。生成したクロロホルム及び過剰のイソプロピルアミンを減圧にて留去する。残留した結晶を集めエタノールより再結晶してmp 88-9°Cの白色結晶2-エチル-4-イソプロピルアミノ-6-エチルアミノ-S-トリアジン19.1 g (収率91.5%)を得た。

元素分析値 $C_{10}H_{19}N_5$ として

	C	H	N
計算値(%)	57.39	9.15	33.46
25 実験値(%)	57.45	9.14	33.40

特許請求の範囲

1 一般式

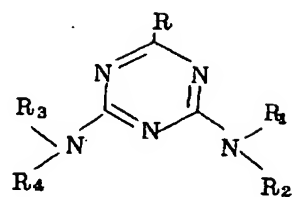


(式中、Rはアルキル基、 R_1 、 R_2 は水素又は $U_1 \sim U_{12}$ のアルキル基を示す。但し、 R_1 と R_2 が同時に水素であることはない)で表わされる2-アルキル-4-トリクロロメチル-6-アルキルアミノ-S-トリアジンに、一般式

R_3
 R_4 NH (式中、 R_3 、 R_4 は水素又は $U_1 \sim U_{12}$ のアルキル基を示す。但し、 R_3 と R_4 が同時に水素であることはない。)で表わされるアミンを触媒を添加することなく反応せしめることを特徴とする、一般式:

40

15



16

(式中、Rはアルキル基、R₁、R₂、R₃、R₄は水素又はU₁～U₁₂のアルキル基を示す。ただし、R₁とR₂、R₃とR₄、R₁～R₄が同時に水素であることはない。)で表わされる2-アルキル-4, 6-ビス5-(アルキルアミノ)-S-トリアジン類の製造法。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.